

PCP

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(31) Internationale Patentkürzelung: C09D 133/06, 5/04, B05D 7/26
(43) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/22968
(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: 13. Oktober 1994 (13.10.94)

(21) Internationale Aktenzeichen: PCT/EP94/00823
(22) Internationale Anmeldedatum: 16. März 1994 (16.03.94)
(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(30) Prioritätsdaten: P 43 10 413.4 31. März 1993 (31.03.93) DE
Veröffentlichung: Mit internationaler Recherchebericht, Vorabdruck der Änderungen der Ansprüche zugelassen, Frist: Veröffentlichung wird wiederum falls Änderungen eintreffen.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten außer US): BASF
LACKE + FARBEN AG (DE/DE); Glasurindustrie I. D.
48165 Münster (DE).

(72) Erfinder und (73) Erfinderschaft (für US): RÖCKBATH, Udo
(DE/DE); Altmann, Susanne 40 A, D-45710 Mülheim (DE);
POTH, Udo (DE/DE); Altmann, Susanne 97 D, D-48165
Münster (DE).

(54) Titel: NON-AQUEOUS THIXOTROPIC PAINT AND METHOD OF PRODUCING MULTILAYER COATINGS WITH THIS PAINT

(54) Bezeichnung: NICHTWÄSSRIGER THIXOTROPER LACK UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG MEHRSCICHTIGER ÜBERZÜGE DAMIT

(57) Abstract

The invention concerns non-aqueous paints containing a polyacrylate resin and a urea-group-containing thixotropic agent. The paints are characterized in that the polyacrylate resin can be prepared by polymerizing (a) 16 to 51 % by wt. of a hydroxy-group-containing ester of acrylic or methacrylic acid or a mixture of these monomers, (b) 32 to 84 % by wt. of an aliphatic or cycloaliphatic ester of acrylic or methacrylic acid, but different from (a), with at least 4 Carbons in the alcohol group, or a mixture of such monomers, (c) 0 to 2 % by wt. of an ethylenically unsaturated carboxylic acid or a mixture of ethylenically unsaturated carboxylic acids, and (d) 0 to 30 % by wt. of an ethylenically unsaturated monomer different from (a), (b), or (c) or a mixture of such monomers. The polyacrylate resin produced has an acid number between 0 and 15, a hydroxy number between 80 and 140 and a mean molecular weight between 1,500 and 10,000, the sum of the proportions of components (a), (b), (c) and (d) always giving 100 % by wt.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft nichtwässrige Lacke, enthaltend ein Polyacrylatharz und ein harnstoffgruppenhaltiges Thixotropierungsmittel. Die Lacke sind dadurch gekennzeichnet, daß das Polyacrylatharz herstellbar ist, indem (a) 16 bis 51 Gew.-% eines hydroxygruppenhaltigen Esters der Acrylsäure oder Methacrylsäure oder eines Gemisches aus solchen Monomeren (b) 32 bis 84 Gew.-% eines von (a) verschiedenen aliphatischen oder cycloaliphatischen Esters der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit mindestens 4 C-Atomen im Alkoholrest oder eines Gemisches aus solchen Monomeren (c) 0 bis 2 Gew.-% einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure oder einer Mischung aus ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und (d) 0 bis 30 Gew.-% eines von (a), (b) und (c) verschiedenen ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren zu einem Polyacrylatharz mit einer Säurezahl von 0 bis 15, einer Hydroxylzahl von 80 bis 140 und einem Zahlenmittleren Molekulargewicht von 1.500 bis 10.000 polymerisiert werden, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (a), (b), (c) und (d) stets 100 Gew.-% ergibt.

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbogen der Schrift, die internationale Anmeldungen gemäß dem PCT veröffentlichten.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

AT	Österreich	GA	Ghana	MR	Mauritien
AU	Australien	GB	Großbritannien	MW	Malawi
BE	Belgien	GR	Griechenland	NI	Niederlande
BR	Brasilien	HN	Honduras	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	IE	Irland	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IT	Italien	PL	Polen
BT	Butan	JP	Japan	PT	Portugal
BY	Belarus	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KG	Kirgisistan	RU	Russische Föderation
CC	Kokosinseln	KH	Kambodscha	SE	Schweden
CD	Kongo (Kinshasa)	KR	Südkorea	SI	Slowenien
CF	Zentralafrikanische Republik	KW	Kuwait	SK	Slowakei
CG	Kongo (Brazzaville)	LA	Laos	SN	Senegal
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CN	China	LU	Luxemburg	TG	Togo
CS	Ex-Jugoslawien	LV	Lettland	TM	Türkei
CZ	Tschechien	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DE	Deutschland	MD	Moldawien	UA	Ukraine
DK	Dänemark	MG	Madagaskar	US	Verenigte Staaten von Amerika
ES	Spanien	ML	Malawi	UZ	Usbekistan
FI	Finnland	MN	Mongolei	VN	Vietnam
FR	Frankreich				

5 NICHTWÄSSRIGER THIXOTROPISIERER LACK UND VERFAHREN
ZUR HERSTELLUNG MEHRSCICHTIGER ÜBERZÜGE DAMIT

10 Die Erfindung betrifft einen nichtwässrigen Lack, der ein Polyacrylatharz und ein harnstoffgruppenhaltiges Thixotropierungsmittel enthält sowie ein Verfahren zur Herstellung einer zweischichtigen Decklackierung auf einer Substratoberfläche.

15 Verfahren zur Herstellung einer zweischichtigen Decklackierung auf einer Substratoberfläche, bei dem

(1) ein pigmentierter Basislack auf die Substratoberfläche aufgebracht wird

20 (2) der in Stufe (1) aufgetragene Basislackfilm bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 80°C getrocknet wird

25 (3) auf den in Stufe (2) getrockneten Basislackfilm ein transparenter Decklack aufgebracht wird und anschließend

(4) Basislack und Decklack zusammen eingebrannt werden,

30 sind bekannt.

2

Nichtwässrige Lacke, die ein Polyacrylatharz und ein harnstoffgruppenhaltiges Thixotropierungsmittel enthalten, sind bekannt und werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-192 304, der deutschen Offenlegungsschrift DE 23 59 929, in den deutschen Auslegeschriften DE 23 59 923 und DE 18 05 693 sowie in der deutschen Patentschrift DE 27 51 761 beschrieben. Mit dem Einsatz von Thixotropierungsmitteln in nichtwässrigen Lacken soll unter anderem die Applikation von relativ dicken Lackeschichten ermöglicht werden, ohne daß es zu störenden "Läuferbildungen" kommt. Nachteiligerweise liefern nichtwässrige Lacke, die ein Polyacrylatharz und ein harnstoffgruppenhaltiges Thixotropierungsmittel enthalten, insbesondere bei hohen Feststoffgehalten, Lackoberflächen, die hinsichtlich ihres optischen Erscheinungsbildes, insbesondere hinsichtlich Verlauf und Glanz unbefriedigend sind.

20 Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, nichtwässrige Lacke, die ein Polyacrylatharz und ein harnstoffgruppenhaltiges Thixotropierungsmittel enthalten, bereitzustellen, welche Lackfilme mit gegenüber dem Stand der Technik verbesserten Oberflächeneigenschaften liefern.

25 Diese Aufgabe wurde überraschenderweise dadurch gelöst, daß in den nichtwässrigen Lacken ein Polyacrylatharz eingesetzt wird, das herstellbar ist, indem

30 (a) 16 bis 51, vorzugsweise 16 bis 28 Gew.-% eines Hydroxygruppenhaltigen Esters der Acrylsäure oder Methacrylsäure oder eines Gemisches aus solchen Monomeren

35 (b) 32 bis 84, vorzugsweise 32 bis 63 Gew.-% eines von (a) verschiedenen aliphatischen oder cycloaliphatischen

3

schen Esters der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit mindestens 4 C-Atomen im Alkoholrest oder eines Gemisches aus solchen Monomeren,

(c) 0 bis 2, vorzugsweise 0 bis 1 Gew.-% einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure oder einer Mischung aus ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und

(d) 0 bis 30, vorzugsweise 0 bis 20 Gew.-% eines von (a), (b) und (c) verschiedenen ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren

zu einem Polyacrylatharz mit einer Säurezahl von 0 bis 15, vorzugsweise 0 bis 8, einer Hydroxylzahl von 80 bis 140, vorzugsweise 80 bis 120 und einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1.500 bis 10.000, vorzugsweise 2.000 bis 5.000 polymerisiert werden, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (a), (b), (c) und (d) stets 100 Gew.-% ergibt.

Die Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Polyacrylatharze kann nach allgemein gut bekannten Polymerisationsverfahren erfolgen. Polymerisationsverfahren zur Herstellung von Polyacrylatharzen sind allgemein bekannt und vielfach beschrieben (vgl. z.B.: Houben-Keyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Band 14/1, Seite 24 bis 255 (1961)).

Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyacrylatharze werden vorzugsweise mit Hilfe des Lösungspolymerisationsverfahrens hergestellt. Hierbei wird üblicherweise ein organisches Lösemittel bzw. Lösemittelgemisch vorgelegt und zum Sieden erhitzt. In dieses organische Lösemittel bzw. Lösemittelgemisch werden dann das zu polymerisierende Monomerelement sowie ein oder meh-

4

tere Polymerisationsinitiatoren kontinuierlich zugeben. Die Polymerisation erfolgt bei Temperaturen zwischen 100 und 160°C, vorzugsweise zwischen 130 und 150°C. Als Polymerisationsinitiatoren werden vorzugsweise freie Radikale bildende Initiatoren eingesetzt. Initiatorart und -menge werden üblicherweise so gewählt, daß bei der Polymerisationstemperatur während der Zulaufphase ein möglichst konstantes Radikalangebot vorliegt.

Als Beispiele für einsetzbare Initiatoren werden genannt: Dialkylperoxide, wie Di-tert.-Butylperoxid, Dicumylperoxid; Hydroperoxide, wie Cumylhydroperoxid, tert.-Butylhydroperoxid; Perester, wie tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperivalat, tert.-Butylper-3,5,5-trimethylhexanoat, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat.

Die Polymerisationsbedingungen (Reaktionstemperatur, Zulaufzeit der Monomerenmischung, Menge und Art der organischen Lösemittel und Polymerisationsinitiatoren, eventuelle Mitverwendung von Molekulargewichtsreglern, wie z.B. Mercaptanen, Thiolglykolsäureestern und Chlorwasserstoffen) werden so ausgewählt, daß die erfindungsgemäß eingesetzten Polyacrylatharze ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1.500 bis 10.000, vorzugsweise 2.000 bis 5.000 (bestimmt durch Gelpermationschromatographie unter Verwendung von Polystyrol als Eichsubstanz) aufweisen.

Die Säurezahl der erfindungsgemäß eingesetzten Polyacrylatharze kann vom Fachmann durch Einsatz entsprechender Mengen der Komponente (c) eingestellt werden. Analoges gilt für die Einstellung der Hydroxylzahl. Sie ist über die Menge an eingesetzter Komponente (a) steuerbar.

5

Als Komponente (a) kann im Prinzip jeder hydroxylgruppenhaltige Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure oder ein Gemisch aus solchen Monomeren eingesetzt werden. Als Beispiele werden genannt: Hydroxyalkylester der Acrylsäure, wie z.B. Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, insbesondere 4-Hydroxybutylacrylat; Hydroxyalkylester der Methacrylsäure, wie z.B. Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxybutylmethacrylat, insbesondere 4-Hydroxybutylmethacrylat; Umsetzungsprodukte aus cyclischen Estern, wie z.B. ϵ -Caprolacton und Hydroxyalkylestern der Acrylsäure bzw. Methacrylsäure.

Die Zusammensetzung der Komponente (a) wird vorzugsweise so ausgewählt, daß bei alleiniger Polymerisation der Komponente (a) ein Polyacrylatharz mit einer Glasübergangstemperatur von -50 bis +70, vorzugsweise -30 bis +50°C erhalten wird. Die Glasübergangstemperatur kann vom Fachmann unter Zuhilfenahme der Formel

$$T_g = \frac{1}{\sum_{n=1}^n \frac{w_n}{T_{gn}}}$$

T_g = Glasübergangstemperatur des Polymeren
 x = Anzahl der verschiedenen einpolymerisierten Monomere,
 w_n = Gewichtsanteil des n-ten Monomers
 T_{gn} = Glasübergangstemperatur des Homopolymers aus dem n-ten Monomer

35 näherungsweise berechnet werden.

6

Als Komponente (b) kann im Prinzip jeder von (a) verschiedene aliphatische oder cycloaliphatische Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit mindestens 4 C-Atomen im Alkoholrest oder ein Gemisch aus solchen Monomeren eingesetzt werden. Als Beispiele werden genannt: aliphatische Ester der Acryl- und Methacrylsäure mit 4 bis 20 C-Atomen im Alkoholrest, wie z.B. n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, 2-Ethylhexyl-, Stearyl- und Laurylacrylat und -methacrylat sowie cycloaliphatische Ester der Acryl- und Methacrylsäure wie z. B. Cyclohexylacrylat und Cyclohexylmethacrylat. Die Zusammensetzung der Komponente (b) wird vorzugsweise so ausgewählt, daß bei alleiniger Polymerisation der Komponente (b) ein Polyacrylatharz mit einer Glasübergangstemperatur von 10 bis 100, vorzugsweise 20 bis 60°C erhalten wird.

Als Komponente (c) kann im Prinzip jede ethylenisch ungesättigte Carbonsäure oder eine Mischung aus ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren eingesetzt werden. Als Komponente (c) werden vorzugsweise Acrylsäure und/oder Methacrylsäure eingesetzt.

Als Komponente (d) kann im Prinzip jedes von (a), (b) und (c) verschiedene ethylenisch ungesättigte Monomer oder ein Gemisch aus solchen Monomeren eingesetzt werden. Als Beispiele für Monomere, die als Komponente (d) eingesetzt werden können, werden genannt: vinylaromatische Kohlenwasserstoffe, wie Styrol, α -Alkylstyrol und Vinyltoluol, Amide der Acrylsäure und Methacrylsäure, wie z.B. Methacrylamid und Acrylamid; Nitrile der Methacrylsäure und Acrylsäure; Vinyläther und Vinylester. Als Komponente (d) werden vorzugsweise vinylaromatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Styrol eingesetzt.

Die Zusammensetzung der Komponente (d) wird vorzugsweise so ausgewählt, daß bei alleiniger Polymerisation der Komponente (d) ein Harz mit einer Glasübergangstemperatur von 70 bis 120, vorzugsweise 80 bis 100°C erhalten wird.

Die in den erfindungsgemäßen nichtwäßrigen Lacken enthaltenen harnstoffgruppenhaltigen Thixotropierungsmittel sind bekannt und werden beispielsweise in der deutschen Offenlegungsschrift DE 23 59 929, in den deutschen Auslegeschriften DE 18 05 693 und DE 23 59 923 sowie in der deutschen Patentschrift DE 27 51 761 ausführlich beschrieben. Sie werden hergestellt durch Umsetzung einer Isocyanatgruppenhaltigen Verbindung oder einer Mischung aus Isocyanatgruppenhaltigen Verbindungen mit primären und/oder sekundären Aminen und/oder Wasser.

Die in den erfindungsgemäßen nichtwäßrigen Lacken eingesetzten harnstoffgruppenhaltigen Thixotropierungsmittel werden vorzugsweise durch Umsetzung von Monoaminen oder Mischungen aus Monoaminen mit Polyisocyanaten oder Mischungen aus Polyisocyanaten hergestellt, wobei die Monoamine und die Polyisocyanate in solchen Mengen miteinander umgesetzt werden, daß das Äquivalentverhältnis zwischen Aminogruppen und Isocyanatgruppen zwischen 1,2 und 0,4, vorzugsweise zwischen 1,0 und 0,8 liegt. Als Monoamine werden vorzugsweise primäre Monoamine, besonders bevorzugt araliphatische oder aliphatische primäre Monoamine, ganz besonders bevorzugt aliphatische primäre Monoamine mit mindestens 6 C-Atomen im Molekül eingesetzt. Als Beispiele für einsetzbare Monoamine werden genannt: Benzylamin, Ethylamin, n-Propylamin, Isopropylamin, n-Butylamin, Isobutylamin, tert.-Butylamin, Pentylamin, n-Hexylamin, n-Octylamin, Iso-Non-

anilamin, Iso-Tridecylamin, n-Decylamin und Stearylamin.

Als Polyisocyanate können im Prinzip alle mindestens zwei Isocyanatgruppen pro Molekül enthaltende organischen Verbindungen eingesetzt werden. Es können auch Isocyanatgruppenhaltige Reaktionsprodukte aus beispielsweise Polyolen und Polyaminen und Polyisocyanaten eingesetzt werden. Vorzugsweise werden Diisocyanate, ganz besonders bevorzugt aliphatische Diisocyanate, insbesondere Hexamethylen-diisocyanat eingesetzt. Als Beispiel für einsetzbare Polyisocyanate werden genannt: Tetramethylen-1,4-diisocyanat, Hexamethylen-1,6-diisocyanat, ω,ω' -Dipropyl-äther-diisocyanat, Cyclohexyl-1,4-diisocyanat, Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat, 1,5-Dimethyl-(2,4- ω -diisocyanato-methyl)-benzol, 1,5-Dimethyl-(2,4- ω -diisocyanato-ethyl)-benzol, 1,3,5-Trimethyl-(2,4- ω -diisocyanato-methyl)-benzol, 1,3,5-Triethyl-(2,4- ω -diisocyanato-methyl)-benzol, das Trimere des Hexamethylen-1,6-diisocyanats, Isophorondiisocyanat, Dicyclohexyldimethylmethan-4,4'-diisocyanat, 2,4-Toluoldiisocyanat, 2,6-Toluoldiisocyanat, Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat.

Das harnstoffgruppenhaltige Thixotropierungsmittel wird vorzugsweise in Gegenwart des erfindungsgemäß eingesetzten Polyacrylatharzes hergestellt. Dabei wird üblicherweise so vorgegangen, daß die Aminkomponente zu einer Lösung des Acrylatharzes in einem organischen Lösungsmittel bzw. in einem Gemisch aus organischen Lösungsmitteln gegeben wird und dann das Polyisocyanat möglichst schnell und unter sehr starkem Rühren zugegeben wird. Die so erhaltene Mischung aus harnstoffgruppenhaltigem Thixotropierungsmittel und Polyacrylatharz kann dann in den erfindungsgemäßen nichtwäßrigen Lacken eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen nichtwässrigen Lacke enthalten 30 bis zu 70, vorzugsweise 40 bis 60 Gew.-% organische Lösemittel, wie z.B.: aliphatische, aromatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, Alkylester der Essigsäure oder Propionsäure, Alkanole, Ketone sowie Glykolether und Glykoletherester.

Die erfindungsgemäßen nichtwässrigen Lacke können neben den organischen Lösemitteln, dem Polyacrylatharz und dem harnstoffgruppenhaltigen Thixotropierungsmittel noch Vernetzungsmittel, weitere mit dem erfindungsgemäß eingesetzten Polyacrylatharz verträgliche Bindemittel, Pigmente, Füllstoffe, Lichtschutzmittel und weitere für Lacke typische Zusätze enthalten.

Es ist bevorzugt, daß die nichtwässrigen Lacke 25 bis 100, vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt an Polyacrylatharz, eines Vernetzungsmittels bzw. einer Mischung aus Vernetzungsmitteln enthalten. Als Beispiele für einsetzbare Vernetzungsmittel werden Aminoplastharze, insbesondere veretherte Melamin-Formaldehydkondensate sowie blockierte und unblockierte Polyisocyanate sowie Mischungen aus diesen Vernetzungsmitteln genannt. Das Vernetzungsmittel wird in einer solchen Menge zugegeben, daß das Äquivalenzverhältnis zwischen den reaktiven Gruppen des Bindemittels und den reaktiven Gruppen des Vernetzungsmittels zwischen 1,5 zu 0,5 und 0,5 zu 1,5, vorzugsweise zwischen 1,2 zu 0,8 und 0,8 zu 1,2 liegt.

Die erfindungsgemäßen nichtwässrigen Lacke enthalten das harnstoffgruppenhaltige Thixotropierungsmittel in einer Menge von 0,1 bis 30,0, vorzugsweise 0,5 bis 10, besonders bevorzugt 1,0 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf den

Gesamtstoffgehalt der erfindungsgemäßen nichtwässrigen Lacke.

Die erfindungsgemäßen nichtwässrigen Lacke können mit Hilfe üblicher Applikationsmethoden, insbesondere durch Spritzen auf jedes beliebige Substrat, insbesondere auf Metalle, Holz, Kunststoff usw. appliziert werden.

Mit den erfindungsgemäßen nichtwässrigen Lacken lassen sich Lackoberflächen mit so herausragenden Oberflächeneigenschaften herstellen, daß sie auch zur Lackierung von Automobilkarosserien, insbesondere als transparente Lacke bei der Herstellung von zweischichtigen Decklackierungen des base coat/clear coat-Typs eingesetzt werden können. Zweischichtige Decklackierungen des Base coat/clear coat-Typs werden hergestellt, indem

(1) ein pigmentierter Basislack auf die Substratoberfläche aufgebracht wird

(2) der in Stufe (1) aufgetragene Basislackfilm bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 80°C getrocknet wird

(3) auf den in Stufe (2) getrockneten Basislackfilm ein transparenter Decklack aufgebracht wird und anschließend

(4) Basislackschicht und Decklackschicht zusammen eingebrannt werden.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung. Alle Angaben, in Teilen oder Prozenten, sind, sofern nichts anderes angegeben, als Gewichtsangaben zu verstehen.

11

Beispiel 1: Herstellung einer Polyacrylatharzlösung

In einem Stahlkessel ausgestattet mit Konmerzulauf, Initiatorzulauf, Thermometer, Ölheizung und Rückflußkühler werden 878 Teile eines handelsüblichen aromatischen Lösemittels mit einem Siedebereich von 158°C bis 172°C vorgelegt und auf 140°C aufgeheizt. Dann wird eine Mischung α aus 87 Teilen des aromatischen Lösemittelgemisches und 87 Teilen t-Butylperoxoat in einer solchen Geschwindigkeit unter Rühren zugegeben, daß die Zugabe der Mischung α nach 4,75 h abgeschlossen ist. 15 min nach Beginn der Zugabe der Mischung α wird eine Mischung β bestehend aus 630 Teilen t-Butylacrylat, 217 Teilen n-Butylmethacrylat, 72 Teilen i-Butylmethacrylat, 116 Teilen Styrol, 326 Teilen Hydroxypropylmethacrylat und 87 Teilen Butandiol-1,4-monoacrylat in einer solchen Geschwindigkeit zu der Reaktionsmischung gegeben, daß die Zugabe der Mischung β nach 4 h abgeschlossen ist. Nach Abschluß der Zugabe der Mischung α wird das Reaktionsgemisch noch 2 h auf 140°C gehalten und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die erhaltene Acrylatharzlösung weist einen Feststoffgehalt von 62,3% (1 h, 130°C; Umluftofen), eine Viskosität von 7,2 dPas (ICR-Platte/Kegel-Viskosimeter, 23°C), eine Säurezahl von 4,9 und eine Hydroxylzahl von 111, jeweils bezogen auf den Feststoffgehalt, auf.

Beispiel 2: Herstellung einer Thixotropierungsmittel enthaltenden Polyacrylatharzlösung

In den 2,5 l-Rührbehälter eines Dissolvers mit einer Dissolverseibe des Durchmessers von 90 mm werden 1850 g der in Beispiel 1 beschriebenen Acrylatharzlösung, 130 g n-Butylacetat und 61 g n-Hexylamin in der angegebenen Reihenfolge eingewogen. In ein Vorlagengefäß

12

werden 130 g n-Butylacetat und 50 g Hexamethylendiolisocyanat eingewogen und vorgemischt. Es wird bei 1400 U/min. dissolvent und der Inhalt der Vorlage innerhalb von 10 min. gleichmäßig in den Rührbehälter dosiert. Danach wird weitere 20 min. bei 1400 U/min. dissolvent. Es entsteht eine thixotrope Dispersion mit einem nichtflüchtigen Anteil von 50 % davon 5 % Harnstoffteilchen.

Beispiel 3: Herstellung eines transparenten Decklackes

In ein 2 l-Rührgefäß werden in der angegebenen Reihenfolge eingewogen und durch Rühren vermischt:

523,5 g der in Beispiel 1 beschriebenen Acrylatharzlösung, 360,0 g der in Beispiel 2 beschriebenen thixotropen Dispersion, 342,0 g eines handelsüblichen, butanolverethereten, iminogruppenhaltigen Melaminformaldehydharzes, 80 %ig gelöst in n-Butanol, 18,0 g eines handelsüblichen UV-Absorbers auf Basis eines Benztriazolderivates, gelöst in 45 g Xylol, 15,0 g eines handelsüblichen Radikalzängers auf Basis eines sterisch gehinderten Piperidinderivates, gelöst in 30 g Xylol, 15,0 g einer 1 %igen Lösung eines handelsüblichen modifizierten Polysiloxans als Verlaufsmittel, 60,0 g n-Butanol und 91,5 g des in Beispiel 1 beschriebenen aromatischen Lösemittels.

Der so hergestellte transparente Decklack hat einen nichtflüchtigen Anteil von 52,0 % und eine Viskosität von 43 sec., gemessen im Auslaufbecher nach DIN-4 bei 20°C.

13

Beispiel 4: Herstellung einer zweischichtigen Decklackierung des Bascoat/clearcoat Typs

- 5 Auf handelsübliche mit Zinkphosphat passivierte Karosseriebleche, - z.T. mit einer Lochreihe (Löcher mit 1 cm Durchmesser) - beschichtet mit 23 μm einer handelsüblichen kationischen Elektrotauchlackierung und 35 μm eines handelsüblichen grauen Eindrennfüllers werden mit einer pneumatischen Hochleistungsspritzpistole in zwei Aufträgen 14 μm (gemessen als Trockenfilm) eines handelsüblichen wäßrigen silberfarbenen Metallbasislacks aufgebracht. Die Bleche werden 5 min. in einem Umluftofen bei 80°C vortrocknet und auf 40°C abgekühlt. Dann wird der in Beispiel 3 beschriebene transparente Decklack, der mit einer Mischung aus 60 % Xylol und 40 % n-Butylacetat auf eine Viskosität von 28 sec., gemessen im Auslaufbecher nach DIN-4 bei 20°C, eingestellt wurde, mit der genannten Spritzpistole in zwei Spritzgängen so appliziert, daß Trockenfilmschichtdicken von 20 bis 65 μm entstehen. Zusätzlich werden Bleche mit einer Trockenfilmschichtdicke des transparenten Decklacks von 42 μm hergestellt.

- 25 Die Bleche werden 8 Minuten bei Raumtemperatur vortrocknet. Dann wird ein Teil der Bleche in vertikaler Stellung (75°) und die übrigen Bleche liegend in einem Umluftofen für 20 Minuten bei 140°C eingebrannt. Nach Abkühlung werden die Lackierungen beurteilt.

30

Die vertikal getrockneten Lochbleche zeigen bis zu Schichtdicken von 57 μm an den Löchern keine Läufer die länger als 0,5 cm sind.

- 35 Der metallische Effekt, gemessen durch Reflektionsmessung von Licht mit einem Goniophotometer in Aufsicht

14

und Schrägsicht, unterscheidet sich in Abhängigkeit von der Schichtdicke und im Vergleich der horizontal und vertikal eingebrannten Tafeln um weniger als 4 %.

- 5 Der Glanz der Lackierungen, gemessen im Winkel von 20°, ist bei allen Tafeln und Schichtdicken größer als 89 %.
- 10 Der Verlauf der transparenten Decklackschichten über der Metall-Basislack-Schicht, gemessen als DOI (Abbildungsschärfe, Gerät nach NISSAN) unterscheidet sich in Abhängigkeit von der Schichtdicke und im Vergleich der horizontal und vertikal eingebrannten Tafeln um weniger als 8 %.

Patentansprüche

15

1. Nichtwäbriker Lack, enthaltend ein Polyacrylatharz und ein harnstoffgruppenhaltiges Thixotropierungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyacrylatharz herstellbar ist, indem

10 (a) 16 bis 51 Gew.-% eines hydroxylgruppenhaltigen Esters der Acrylsäure oder Methacrylsäure oder eines Gemisches aus solchen Monomeren

15 (b) 32 bis 84 Gew.-% eines von (a) verschiedenen aliphatischen oder cycloaliphatischen Esters der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit mindestens 4 C-Atomen im Alkoholrest oder eines Gemisches aus solchen Monomeren,

20 (c) 0 bis 2 Gew.-% einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure oder einer Mischung aus ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und

25 (d) 0 bis 30 Gew.-% eines von (a), (b) und (c) verschiedenen ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren

30 zu einem Polyacrylatharz mit einer Säurezahl von 0 bis 15, einer Hydroxylzahl von 80 bis 140 und einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1.500 bis 10.000 polymerisiert werden, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (a), (b), (c) und (d) stets 100 Gew.-% ergibt.

35 2. Nichtwäbriker Lack nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung der Komponente

16

(a) so ausgewählt wird, daß bei alleiniger Polymerisation der Komponente (a) ein Polyacrylatharz mit einer Glasübergangstemperatur von -50 bis +70, vorzugsweise -30 bis +50°C erhalten wird.

3. Nichtwäbriker Lack nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung der Komponente (b) so ausgewählt wird, daß bei alleiniger Polymerisation der Komponente (b) ein Polyacrylatharz mit einer Glasübergangstemperatur von 10 bis 100, vorzugsweise 20 bis 60°C erhalten wird.

4. Nichtwäbriker Lack nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung der Komponente (d) so ausgewählt wird, daß bei alleiniger Polymerisation der Komponente (d) ein Harz mit einer Glasübergangstemperatur von 70 bis 120, vorzugsweise 80 bis 100°C erhalten wird.

5. Nichtwäbriker Lack nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyacrylatharz herstellbar ist, indem 16 bis 28 Gew.-% der Komponente (a), 32 bis 63 Gew.-% der Komponente (b), 0 bis 1 Gew.-% der Komponente (c) und 0 bis 20 Gew.-% der Komponente (d) zu einem Polyacrylatharz mit einer Säurezahl von 0 bis 15, vorzugsweise 0 bis 8, einer Hydroxylzahl von 80 bis 140, vorzugsweise 80 bis 120 und einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1.500 bis 10.000, vorzugsweise 2.000 bis 5.000 polymerisiert werden.

6. Nichtwäbriker Lack nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das harnstoffgruppenhaltige Thixotropierungsmittel durch Umsetzung einer isocyanatgruppenhaltigen Verbindung oder einer Mischung aus isocyanatgruppenhaltigen Verbindungen

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No.

PCT/EP 94/00828

17

dungen mit primären und/oder sekundären Aminen und/oder Wasser herstellbar ist.

7. Nichtwäßriger Lack nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das harnstoffgruppenhaltige Thixotropierungsmittel durch Umsetzung eines primären Monoamins mit einem Diisocyanat herstellbar ist.

8. Nichtwäßriger Lack nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das harnstoffgruppenhaltige Thixotropierungsmittel durch Umsetzung eines aliphatischen primären Monoamins mit einem Diisocyanat herstellbar ist.

9. Verfahren zur Herstellung einer zweischichtigen Decklackierung auf einer Substratoberfläche, bei dem

- (1) ein pigmentierter Basislack auf die Substratoberfläche aufgebracht wird

- (2) der in Stufe (1) aufgetragene Basislackfilm bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 80°C getrocknet wird

- (3) auf den in Stufe (2) getrockneten Basislackfilm ein transparenter Decklack aufgebracht wird und anschließend

- (4) Basislackschicht und Decklackschicht zusammen eingebrannt werden,

- dadurch gekennzeichnet, daß in Stufe (3) ein nichtwäßriger Lack nach einem der Ansprüche 1 bis 8 als transparenter Decklack eingebracht wird.

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 5 C09D133/06 C09D5/04 B05D7/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 5 C09D B05D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US, A, 4 965 317 (KANIA ET AL) 23 October 1990 see claim 1; example 4	1
A	EP, A, 0 261 863 (NIPPON OIL & FATS CO LTD) 30 March 1988 see examples 1-3, 5-8	1

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

Special categories of cited documents:

- X* document defining the general state of the art which is not considered to be of primary relevance
T* earlier document but published on or after the international filing date
L* document, which may show doubts on priority claim(s) or citation of prior art, the publication date of another document or other special features
O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
Z* document, member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 August 1994

- 3.08.94

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.O. Box 3118 Patentplan 2
NL-2220 HH Rijswijk
Tel. (+31-70) 340 2000, Tx. 31 651 cpo nl,
Fax (+31-70) 340 2010

Authorized officer

Schueler, D

Attribution on patient family member

Internal Application No
PCT/EP 94/00828

Parent document cited in search report	Publication date	Parent family member(s)	F date
US-A-4965317	23-10-50	NONE	
EP-A-0261863	30-03-88		
		JP-A- 1163279	27-06-89
		JP-B- 602402	15-05-94
		DE-A- 3971852	28-10-92
		US-A- 4639406	13-06-89

Inhalts- des Aktenzeichens
PCT/EP 94/00828

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 5 C09D133/06 C09D5/04 B05D7/26

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

Rechenrunder Minderprufler (K) assilationsystem und Klassifikationssymbole
IPK 5 C09D B05D

Recherchierte aber nicht zum Minderpreisstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Bericht kommenden Teile	Bez. Anspruch Nr.
X	US, A. 4 965 317 (KANIA ET AL.) 23. Oktober 1990 siehe Anspruch 1: Beispiel 4	1
A	EP A. 0 261 863 (NIPPON OIL & FATS CO LTD) 30. März 1988 siehe Beispiele 1-3, 5-8	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zuzuschicken

☒ Siehe Anhang Patientenurteile

1. **Besondere Kategorien von ausgeprägten Veröffentlichungen:**
 A. Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist.
 B. **Ältere Dokumente, das jedoch erst am oder nach dem internationalen**

1. Verfehlbarkeit, die besagt, dass das Verfehlungsbedingte einer Sache zu lassen, oder durch die das Verfehlungsbedingte einer anderen im Rechtsverhältnis gestanden Verfehlungsbedingte werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund zugehört ist (wie

[illegible]

3. August 1994

Demnächst der internationalen Rechte

Abschluß des internationalen Rechtsbereichs

- 3. 08. 94

3. August 1997	Bevollmächtigter: Beauftragter
Name und Postfach der internationalen Recherchebehörde	

Schueler, D
Europäische Patent, P.O. 381 P. München, A
NL-2260 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 360-2004, Tr. 31 651 spo nl.
Fax (+31-70) 360-1016

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. der Akzessionen
PCT/EP 94/00828

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-4965317	23-10-90	KEINE	
EP-A-0261863	30-03-88	JP-A- JP-B- DE-A- US-A-	1163279 6037602 3781886 4839406
			27-06-89 18-05-94 29-10-92 13-06-89